

Improved complex iron process to remove sulfide from gas mixture

Publication number: CN1081930 (A)

Also published as:

Publication date: 1994-02-16

 CN1038311 (C)

Inventor(s): CHENGFANG ZHANG [CN]; ZHISHENG ZHENG [CN]; SHANSHAN CHEN [CN]

Applicant(s): HUADONG CHEMICAL COLLEGE [CN]

Classification:

- **international:** *B01D53/14; B01D53/52; B01D53/14; B01D53/48;*
(IPC1-7): B01D53/14

- **European:**

Application number: CN19931012429 19930511

Priority number(s): CN19931012429 19930511

Abstract of CN 1081930 (A)

An improved complex iron process for removing sulfides from gas mixture, a multi-component desulfurizing liquid, and associated desulfurizing process are disclosed, which features high saturated capacity of sulfur (up to 1.2g/l), high absorbence, better selectivity to H₂S, less by-reaction and low cost.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93112429.8

[43]公开日 1994年2月16日

[51]Int.Cl⁵

B01D 53/14

[22]申请日 93.5.11

[71]申请人 华东化工学院

地址 200237上海市梅陇路130号

[72]发明人 张成芳 郑志胜 陈珊珊
林培鑫 曹砚君

[74]专利代理机构 华东化工学院专利事务所

代理人 盛志范

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 改进的络合铁法从气体混合物中脱除硫化物

[57]摘要

本发明公开了一种改进的络合铁法从气体混合物中脱除硫化物的技术，提供了一种由多组分组合的脱硫液及其相应的脱硫工艺。具有饱和硫容量大（可达1.2克/升），吸收效率高，对H₂S的选择性好，副反应小，运转成本低，操作弹性好等优点。

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种改进的络合铁法从气体混合物中脱除硫化物。通常将含有高价铁的脱硫液与含有硫化物的气体进行气液逆流接触。使气相中的 H_2S 被吸收的同时氧化成硫而被除去，本发明的特征在于：
 - (1) 其中所说的脱硫液除了含有高价铁外，还含有铁盐络合剂、硫氢化物吸收剂、以及脱硫液稳定剂、增效剂和缓蚀剂；
 - (2) 其中所说的铁盐络合剂为一种或一种以上的羧酸、氨基羧酸，可与一种或一种以上的多乙烯多胺、醇胺类有机物组合；
 - (3) 其中所说的硫化物吸收剂为一种或一种以上的多乙烯多胺、醇胺类有机物以及无机碱性物质；
 - (4) 其中所说的脱硫液稳定剂为一类多羟基糖；
 - (5) 其中所说的增效剂为一类醌类物质，如对苯二酚、1,4-萘醌、2,6-萘醌二磺酸钠；
 - (6) 其中所说的缓蚀剂为钨系缓蚀剂，其中主要含有钨酸钠、葡萄糖酸钠、聚丙烯酸钠、正十二酰肌氨酸钠；
 - (7) 所说脱硫液的 PH 值宜为 8.3~9.0；
 - (8) 所说脱硫液中铁盐可为 $Fe\text{SO}_4 \cdot 7H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe_2\text{SO}_4$ 、 $Fe(\text{NO}_3)_3$ ，但 Fe^{3+} / 总 Fe 的比值宜大于 60%，常为 70—100%。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所说铁盐的络合剂羧酸、氨基羧酸为乳酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、1,2-二氨基环己烷四乙酸、二乙撑三氨五乙酸、乙二醇二乙醚四乙酸、聚氨基乙酸、聚氨基羟乙基乙酸，或它们的钠盐、钾盐、铵盐。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所说的硫化物的吸收剂是

- (1) 多乙烯多胺、醇胺类有机物为二乙撑三胺、三乙撑四胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，该类吸收剂兼作高价铁的络合剂，或／和
- (2) 碱性物质 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 NH_4OH 以及它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中脱硫液稳定剂多羟基糖 是葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、麦芽糖、山梨糖、以及葡萄糖酸 或它们的钠盐、钾盐。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所说的脱硫液有一个适宜的组成比：

(1) 络合剂

羧酸或／和氨基羧酸／总 Fe (摩尔比)：0.25～5，
和多乙烯多胺或醇胺／总 Fe (摩尔比)：0～10

(2) 吸收剂

多乙烯多胺或醇胺／总 Fe (摩尔比)：0～10
或／和 碱性物质／总 Fe (摩尔比)：0～40

(3) 总铁离子浓度 摩尔／升 : 0.001～0.054

其中 Fe^{3+} / 总 Fe (摩尔比) : 0.7～1.0

(4) pH 值 : 8.3～9.0

(5) 稳定剂／总 Fe (摩尔比) : 0～1.0

(6) 增效率 毫克／升 : 0～3.0

(7) 钴系缓蚀剂 毫克／升 : 0～40

(8) 其 余 : 水

说 明 书

改进的络合铁法从气体混合物中脱除硫化物

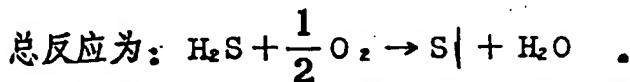
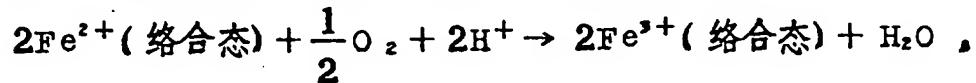
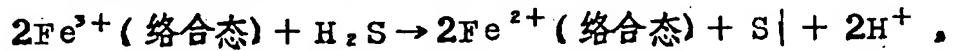
本发明涉及一种络合铁法从气体混合物中脱除硫化物的方法。特别是一种脱硫液(吸收液)的组成及其脱硫工艺。

众所周知。采用络合铁法从气体混合物中脱除硫化氢。通常将含有H₂S的气体与含有高价铁的脱硫液(吸收液)进行气液逆流接触,使气相中的H₂S被吸收的同时氧化成硫而被除去。但由于铁离子在碱性溶液中很不稳定极易生成Fe(OH)₃与FeS从溶液中析出。从而降低了脱硫液的脱硫功效。为此在脱硫液中添加络合剂,使Fe³⁺和Fe²⁺以络合态形式稳定存在于液相中。铁离子的功效是这样的:

在脱硫吸收塔中(以下简称吸收塔)。络合态Fe³⁺作为氧化剂,将液相中的H₂S氧化成硫,而本身被还原成络合态的Fe²⁺;

再生塔中,络合态的Fe²⁺,藉助空气中的氧氧化成络合态的Fe³⁺,然后返回吸收塔中重新氧化H₂S,如此周而复始;

其反应式可用下列方程表示:



目前工业上所用的络合铁法比较成熟的为EDTA(乙二胺四乙酸)络合法,其脱硫操作成本比较昂贵。再加上该法所用脱硫液(吸收液)的饱和硫容量较低,仅为Q 212克/升(参见中国化工学会化肥学会第一届年会资料,1986 12),故适宜于低含硫量混合气的脱硫。

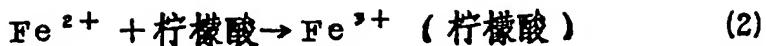
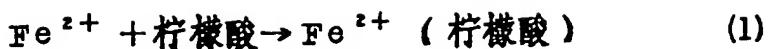
为此许多研究工作者寻求新的解决途径。力图开发饱和硫容量高的价廉的脱硫液及其相应的脱硫工艺。

1986年中国福州大学公开了一种FD法(参见中国化工学会化肥学会第一届年会资料。1986.12)，它主要以磺基水杨酸为络合剂，以氨水为吸收剂，所组成的脱硫液饱和硫容量可达 Q_403 克/升，使脱硫费用有显著降低。但该法所采用的脱硫液稳定性较差，付反应多，脱硫液中的总铁量随脱硫过程的进行迅速下降。其吸收率(即脱硫能力)迅速下降，故需要经常补充大量的铁盐。再加上含氨废气、废水的大量排放，造成环境污染，因而影响了它的工应用前景。

本发明在现有技术的基础上进行了新的改进。目的在于提供一种由多组份组合的脱硫液及其相应的脱硫工艺，具有饱和硫容量大，吸收效率高，对 H_2S 的选择性好，付反应小，运转成本低，操作弹性好(可适用高硫和低硫混合气的脱硫)等诸优点。

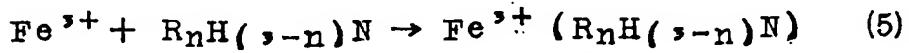
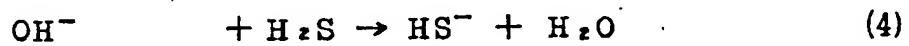
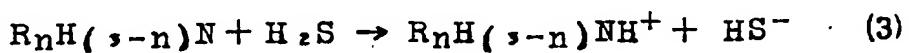
本发明的构思是这样的：采用一类多组份组合的脱硫液。它们既含 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的络合剂，又含 H_2S 的吸收剂，并具有较高的饱和硫容量。所说的脱硫液主要含有络合剂、吸收剂，还含有稳定剂、增效剂和缓蚀剂。

其中所说的络合剂为一种或一种以上的羧酸、氨基羧酸，如乳酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、1,2二氨基环己烷四乙酸、二乙撑三氨五乙酸、乙二醇二乙醚四乙酸、聚氨基乙酸、聚氨基羟乙基乙酸，或它们的钠盐、钾盐、铵盐。它们与 Fe^{2+} 有极强的络合能力，可以防止溶液中产生二价铁沉淀。同时上述所说的络合剂与 Fe^{3+} 亦有较好的络合能力。可用下述方程 1-2 表示(为表述方便，以柠檬酸代表表述之，下同)：

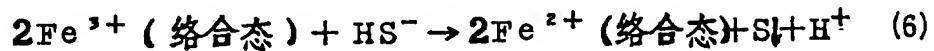


其中所说的吸收剂为一种或一种以上的多乙烯多胺、醇胺类有机物，如二乙撑三胺、三乙撑四胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺，以及 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 NH_4OH 等无机碱性物质以及它们的混合物。其中多乙烯多胺、醇胺类有机物既是吸收剂又是 Fe^{3+} 极强的络合剂。其行为可用下列方程 3—6 表示（为叙述简便起见，以胺类有机物作代表表述之，其通式为 $\text{R}_n\text{H}(\text{---n})\text{N}$ ，其中 $n=1-3$ ）：

在碱性条件下的脱硫过程为：



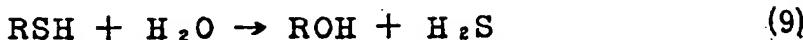
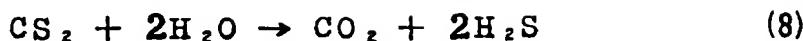
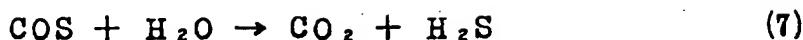
$\text{Fe}^{3+} (\text{R}_n\text{H}(\text{---n})\text{N})$ 、 Fe^{3+} （柠檬酸）可用通式 Fe^{3+} （络合态）表述之，它们与 HS^- 发生氧化还原反应。



由上可见，由于本发明的脱硫液既依靠吸收剂将 H_2S 快速吸收下来，又依赖于 Fe^{3+} （络合态）析硫作用，因此具有高的饱和硫容量，最大可达 1.2 克/升，比 EDTA 法提高 3—5 倍，比 FD 法提高近 2 倍。

此外，由于多乙烯多胺、醇胺类有机物与 Fe^{3+} 有较强的络合能力，在本发明的条件下，还可以防止三价铁的沉淀；由于多乙烯多胺、醇胺类有机物对有机胺具较好的吸收能力，因此可以除去混合气中的有机胺，如 COS 、 CS_2 、 RSH 等。被吸收下来的有机胺在水相中分别被水解成 H_2S ，并留在水相中，其反应方

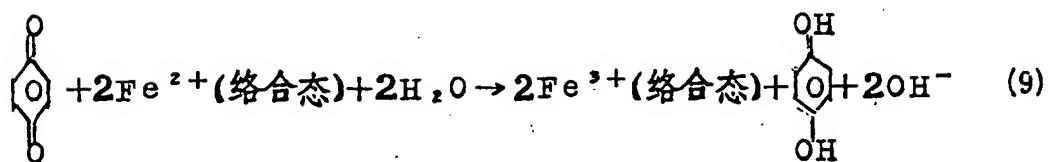
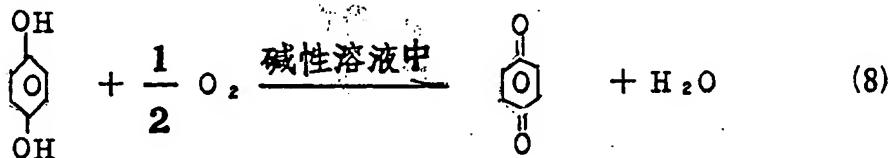
程如 7—9 式所示：



水相中的 H_2S 按上述方程(3), (4), (6)过程被除去。

其中所说的稳定剂为一类多羟基糖类，如葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、麦芽糖、山梨糖以及葡萄糖酸或它们的钠盐、钾盐等。它们可以进一步提高铁的络合物的稳定性。

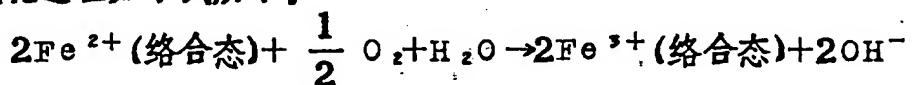
其中所说的增效剂，为一类醌类物质，通常为对苯二酚、1,4 萘醌、2,6 萘醌二磺酸钠等。它们在碱性条件下，可以提高 Fe^{2+} 的氧化速率，并增大脱硫液的硫容量。其提高 Fe^{2+} 的氧化速率的行为如下述方程(8—9)所示(为表述简便起见，下面以对苯二酚为例)：



其中所说的缓蚀剂，为一类钨系水质缓蚀剂。它主要含有钨酸钠、葡萄糖酸钠、聚丙烯酸钠、正十二烷肌氨酸钠。其具体配方已为

CN85100471专利所公开。它可以有效地防止本发明的脱硫液对设备材质的腐蚀。其缓蚀率可达90%以上，使本发明的综合工业效果大大提高。

在本发明的脱硫液中所用的铁盐可以优先选用价廉的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，并在再生塔中通空气氧化，使 $\text{Fe}^{3+}/\text{总Fe} > 60\%$ ，通常达80%以上。当然亦可以采用三价铁盐，如 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等，但当脱硫液完成脱硫功能后，仍需在再生塔中，藉助空气完成 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的过程，其氧化过程如下式所示：



本发明所说的脱硫液，其适宜的组成比范围为：

(1) 络合剂

羧酸或氨基羧酸/总Fe (摩尔比) : 0.25~5，
和多乙烯多胺或醇胺/总Fe (摩尔比) : 0~10，

(2) 吸收剂

多乙烯多胺或醇胺/总Fe (摩尔比) : 0~10，
或/和 碱性物质/总Fe (摩尔比) : 0~40，

(3) 总铁离子浓度 摩尔/升 : 0.001~0.054，
其中 $\text{Fe}^{3+}/\text{总Fe}$ (摩尔比) : 0.6~1.0，

(4) PH 值 : 8.3~9.0，

(5) 稳定剂/总Fe (摩尔比) : 0~1.0，

(6) 增效剂 毫克/升 : 0~3，

(7) 钨系缓蚀剂 毫克/升 : 0~40，

(8) 其 余 : 水。

本发明的脱硫液的配制方法：如配制 1 升脱硫液。可在一容器中。可按上述的比例范围。先加入络合剂、铁盐及 500 毫升水。待搅拌溶解后。再加入吸收剂、稳定剂。并用碱性物质调节溶液的 $\text{pH}=6$ 。如采用二价铁盐时。需在不断搅拌下导入空气进行氧化（或导入再生塔进行气液接触氧化）。使溶液中的 Fe^{3+} / 总 Fe 的比值达 80~100%。然后用稀碱液调节 $\text{pH}=8.3 \sim 9.0$ 。最后加入增效剂、缓蚀剂。用水稀释至所需体积。即成。下列各实施例中所述的脱硫液均按此方法配制。

下面将结合实施例来进一步阐明本发明的内容：

实施例 1

用本发明的脱硫液处理含硫化氢 1.5~3.2 克/米³的混合气。

(1) 脱硫液的组成：

柠檬酸：2 克/升 (0.010 mol/l)

三乙醇胺：2 克/升 (0.013 mol/l)

总 Fe ：1 克/升 (0.018 mol/l)

Fe^{3+} / 总 Fe ：80% (加用二价铁盐时。可通空气氧化得 Fe^{3+} ，下同)

对苯二酚：2 毫克/升

钨系缓蚀剂：10 毫克/升

pH 值为 8.4~8.6 (可用 NH_4OH 调节而成)

脱硫液的配制方法如前述。下同。

(2) 混合气的组成：

CO_2 ：8~12% (体积比。下同)

O_2 : < 0.5% (体积比, 下同)

H_2S : 1.5~3.2克/米³

N_2 : 其余

(3) 用脱硫液处理混合气时的吸收工艺条件为:

混合气的流量: 600升/时

脱硫液的流量: 10~20升/时

吸收温度 : 25~35°C

(4) 脱硫液再生时的工艺条件为:

吹气强度(空气): 100米³/米²·时

液相停留时间 : 15~20分钟

再生温度 : 25~35°C

(5) 脱硫效果如表1所示:

表 1

进塔气相中 H_2S 浓度	出塔气相中 H_2S 浓度	脱 硫 率 η
3.101 克/米 ³	0.0143 克/米 ³	99.54%
2.915 克/米 ³	0.0196 克/米 ³	99.33%
2.601 克/米 ³	0.0217 克/米 ³	99.16%
1.880 克/米 ³	0.0167 克/米 ³	99.11%

上述脱硫液在吸收塔中连续运转108小时。脱硫液中的总Fe量始终保持在1克/升。脱硫率保持在99%以上。可见本发明的脱硫液稳定性好、脱率效率高、付反应少。

实施例 2

用本发明的脱硫液处理含 H_2S 1~1.5 克/米³ 的混合气。

(1) 脱硫液的组成：

柠檬酸	：	2.5 克/升 (0.013 mol/l)
二乙撑三胺	：	1.0 克/升 (0.01 mol/l)
Na ₂ CO ₃	：	16 克/升 (0.151 mol/l)
NaHCO ₃	：	9 克/升 (0.107 mol/l)
蔗 糖	：	5 克/升 (0.018 mol/l)
总 Fe	：	1 克/升 (0.018 mol/l)
Fe ³⁺ /总 Fe	：	80%
对苯二酚	：	2 毫克/升
钨系缓蚀剂	：	30 毫克/升

pH = 8.7~8.9

(2) 混合气的组成：

CO ₂	：	8~12%
O ₂	：	< 0.5%
H ₂ S	：	1~1.5 克/米 ³
N ₂	：	其 余

(3) 将上述脱硫液处理混合气时吸收工艺条件与脱硫液再生时的工艺条件均同实施例 1。

(4) 脱硫效果如表 2 所示：

表 2

进塔气相中 H_2S 浓度	出塔气相中 H_2S 浓度	脱 硫 率
1.0307 克/米 ³	0.0025 克/米 ³	99.76%
1.1720 克/米 ³	0.0026 克/米 ³	99.78%
1.2457 克/米 ³	0.0032 克/米 ³	99.74%
1.2369 克/米 ³	0.0041 克/米 ³	99.67%

上述脱硫液在吸收塔中运转 108 小时，其功效同实施例 1。

实施例 3

用本发明的脱硫液处理含有 H_2S 1.5 ~ 3.2 克/米³ 的混合气，除脱硫液组成不同外其余混合气的组成及吸收工艺条件与再生工艺条件均同实施例 1。

脱硫液组成为：

乳 酸 : 0.45 克/升 (0.005 mol/l)

酒石酸 : 0.45 克/升 (0.003 mol/l)

柠檬酸 : 1.15 克/升 (0.006 mol/l)

二乙醇胺: 1.0 克/升 (0.01 mol/l)

Na_2CO_3 : 15.9 克/升 (0.15 mol/l)

$NaHCO_3$: 8.4 克/升 (0.10 mol/l)

总 Fe : 2.0 克/升 (0.036 mol/l)

Fe^{3+} /总 Fe: 90%

对苯二酚 : 2 毫克/升

钨系缓蚀剂: 10毫克/升

pH : 8.6~8.8

实验表明: 用上述脱硫液在吸收塔中连续运转108小时, 混合气的脱硫率达99%以上。脱硫液中总Fe含量保持在2.0克/升。

实施例 4 用

用本发明的脱硫液处理含有 H_2S 1~1.5克/米³ 的混合气, 除脱硫液组成不同外, 其余混合气组成及吸收工艺条件与再生工艺条件均同实施例2。

脱硫液组成为:

1.2 二氨基环己烷四乙酸: 4.0克/升 (0.010 mol/l)

三乙醇胺: 0.75克/升 (0.005 mol/l)

Na_2CO_3 : 10.5克/升 (0.10 mol/l)

$NaHCO_3$: 8.5克/升 (0.10 mol/l)

$FeCl_3$: 3.0克/升 (0.018 mol/l)

Fe^{3+} /总Fe: 100%

麦芽糖: 5克/升 (0.018 mol/l)

1.4 萍醛: 3毫克/升。

钨系缓蚀剂: 20毫克/升。

pH : 8.6~8.8

实验表明: 用上述脱硫液在吸收塔连续运转108小时, 混合气的脱硫率达99%以上。脱硫液中总Fe含量稳定在1克/升。

实施例 5

用本发明的脱硫液处理含 H_2S 6~8克/米³ 的混合气。

(1) 脱硫液的组成:

柠檬酸	:	5.2 克/升	(0.027 mol/升)
酒石酸	:	4.1 克/升	(0.027 mol/升)
乳酸	:	2.4 克/升	(0.027 mol/升)
三乙醇胺	:	1.5 克/升	(0.010 mol/升)
Na ₂ CO ₃	:	14 克/升	(0.132 mol/l)
NaHCO ₃	:	11 克/升	(0.132 mol/l)
蔗糖	:	5 克/升	(0.005 mol/l)
总 Fe	:	3 克/升	(0.054 mol/l)
Fe ³⁺ /总Fe	:	90 %	
对苯二酚	:	2 毫克/升	
钨系缓蚀剂	:	10 毫克/升	
PH	:	8.7 ~ 8.9	

(2) 混合气的组成:

CO ₂	:	8 ~ 12 %
O ₂	:	< 0.5 %
H ₂ S	:	6 ~ 8 克/米 ³
N ₂	:	其 余

(3) 脱硫液处理混合气时的吸收工艺条件与脱硫液再生时的工艺
条件同实施例 1。

(4) 脱硫效果如表 3 所示:

表 3

进塔气相中含 H ₂ S 浓度	出塔气相中含 H ₂ S 浓度	脱硫率
6.051 克/米 ³	0.0163 克/米 ³	99.73%
6.536 克/米 ³	0.0163 克/米 ³	99.75%
7.018 克/米 ³	0.0182 克/米 ³	99.74%
7.498 克/米 ³	0.0172 克/米 ³	99.76%
7.981 克/米 ³	0.0184 克/米 ³	99.77%

由实施例5可见，对于含 H₂S 量较高的混合气，所用的脱硫液中在总 Fe 量较高的条件下，本发明的脱硫液可获得高的脱硫率使混合气达到生产所需的净化指标。

实施例 6

用本发明的脱硫液处理含硫量为 Q 2~Q 6 克/米³ 的混合气，并在某厂的工业生产装置中运转。

(1) 脱硫液的组成：

乳 酸	：	0.45 克/升	(0.005 mol/l)
酒石酸	：	0.45 克/升	(0.003 mol/l)
柠檬酸	：	2.5 克/升	(0.013 mol/l)
三乙醇胺	：	0.9 克/升	(0.006 mol/l)
Na ₂ CO ₃	：	14 克/升	(0.132 mol/l)
NaHCO ₃	：	11 克/升	(0.132 mol/l)
蔗 糖	：	5 克/升	(0.005 mol/l)
总 Fe	：	0.28 克/升	(0.005 mol/l)
Fe ³⁺ /总 Fe:		70%	

对苯二酚 : 2 毫克/升

钨系缓蚀剂 : 10 毫克/升

PH : 8.7~8.9

(2) 混合液的组成:

为工厂生产碳铵的工业用混合液, 其中含 H_2S 量为 0.2~0.6 克/米³。

(3) 用脱硫液处理混合气时的吸收工艺条件为:

混合气的流量: 8800 米³/时,

脱硫液的流量: 80~100 米³/时,

吸收温度: 25~40 °C.

(4) 脱硫液再生时的工艺条件为:

吹风强度 : 100 米³/米³·时

脱硫液的流量: 80~100 米³/时,

停留时间 : 15~20 分钟

再生温度 : 25~40 °C.

(5) 脱硫效果:

在工业生产的条件下, 实测脱硫率结果如表 4 所示:

表 4

进塔气相中的 H_2S 浓度	出塔气相中的 H_2S 浓度	脱硫率 η
0.256 克/米 ³	0.017 克/米 ³	93.4%
0.335 克/米 ³	0.017 克/米 ³	94.9%
0.450 克/米 ³	0.036 克/米 ³	92.0%
0.480 克/米 ³	0.038 克/米 ³	92.1%
0.520 克/米 ³	0.041 克/米 ³	92.1%

由实施例 6 可见：

在工厂的老设备中试用本发明的脱硫液，由于装置及工艺条件未达到优化，故混合气中的脱硫率为 92% 以上。但出塔混合气中含 H_2S 量已达到生产所需的净化指标，即混合气的合格率为 100%。

以上实施例 1~6 仅作为本发明可以实用的举例，并不限制本发明的内容。显然，当工业生产的原料气中本身含有 NH_3 时，脱硫液中利用吸收的氨形成氨性脱硫液，同样可以发挥本发明的技术效果；当工厂的原料气含硫化氢量大于 8 克/米³ 时，脱硫液中可适当增加铁盐的用量（如增至 4~5 克/升），则本发明同样可以满足原料气的净化要求。